

FINE PARTICLE COATED WITH POLYDIMETHYLSILOXANE

Patent Number: JP3258866

Publication date: 1991-11-19

Inventor(s): TADA HIROAKI; others: 04

Applicant(s):: NIPPON SHEET GLASS CO LTD; others: 01

Requested Patent: ☐ JP3258866Application
Number: JP19900056086 19900307

Priority Number(s):

IPC Classification: C09D7/12 ; A61K7/00 ; A61K7/02 ; B01F17/54 ; B01J13/00 ; C01B33/12 ; G02F1/167

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain the subject fine particles exhibiting very stable dispersing stability in a non-aqueous solvent by attaching polydimethylsiloxane to fine particles with reaction of specific polydimethylsiloxane and fine particles having the surface coated with silica.

CONSTITUTION: (A) polydimethylsiloxane expressed by the formula (n is 0-100; m is 1-3; X is hydroxyl group or hydrolyzable group) is mixed with (B) fine particles of titania or alumina, etc., having at least the surface coated with silica and said component A is attached to said component B with Si-O-Si bonding by reaction of hydroxyl group existing on the surface of said fine particles and said component A to afford the aimed fine particles useful for an indicating element and DPS element utilizing electrophoresis.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A)

平3-258866

⑤ Int. Cl.⁵C 09 D 7/12
A 61 K 7/00

識別記号

P S K
J
E

庁内整理番号

8016-4 J
9051-4 C
9051-4 C※

⑬ 公開 平成3年(1991)11月19日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑭ 発明の名称 ポリジメチルシロキサン被覆微粒子

⑯ 特 願 平2-56086

⑰ 出 願 平2(1990)3月7日

⑱ 発 明 者 多 田 弘 明 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内
 ⑱ 発 明 者 斉 藤 靖 弘 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内
 ⑱ 発 明 者 兵 藤 正 人 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内
 ⑲ 出 願 人 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
 ⑲ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 朝日奈 宗太 外2名
 最終頁に続く

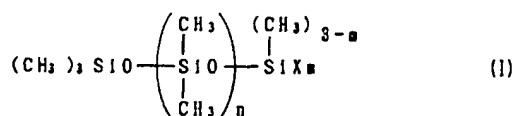
明 細 書

1 発明の名称

ポリジメチルシロキサン被覆微粒子

2 特許請求の範囲

1 一般式(I):



(式中、n は5～100の整数、m は1～3の整数、X はヒドロキシル基または加水分解性基を示す)で表わされるポリジメチルシロキサンと少なくともその表面がシリカからなる微粒子の表面に存在するヒドロキシル基との反応により、ポリジメチルシロキサンがSi-O-Si結合で該微粒子に付着されてなるポリジメチルシロキサン被覆微粒子。

2 一般式(I)において、X がヒドロキシル基、

メトキシ基、エトキシ基およびアミノ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のポリジメチルシロキサン被覆微粒子。

3 ポリジメチルシロキサンの付着量が前記微粒子に対して1重量%以上である請求項1記載のポリジメチルシロキサン被覆微粒子。

4 前記少なくとも表面がシリカからなる微粒子が、シリカ以外の微粒子の表面をシリカで被覆してなる微粒子である請求項1記載のポリジメチルシロキサン被覆微粒子。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ポリジメチルシロキサン被覆微粒子に関する。さらに詳しくは、非水溶媒中で非常に安定な分散安定性を示すポリジメチルシロキサン被覆微粒子に関する。

〔従来の技術〕

非水溶媒中で固体微粒子の安定な分散状態を

うるためには、2つの因子を考える必要がある。その1つは、電気二重層間の静電反発力であり、もう1つは、ポリマー吸着層間の立体障害である。

一般に比較的誘電率が小さい非水溶媒を用いるばあいには、イオン解離が起こりにくいから、前記静電反発力は比較的、小さいことから、前記立体障害を考慮することが重要となる。

微粒子を非水溶媒中に分散させる一般的な方法としては、界面活性剤およびポリマーを微粒子表面に吸着させる方法がある。かかる方法については現在までに数えきれないほどの多くの研究がなされており、微粒子および分散媒の種類に応じて界面活性剤および吸着ポリマーを選ぶことによって分散性がかなり改善されることがわかっている。

他方、微粒子がカーボンブラックであるばあいには、その表面にポリマーを化学結合させること（以下、グラフト化という）により、該カーボンブラックの分散性を向上させることがふ

を利用したものである。しかしながら、その吸着力は小さいため、分散剤は微粒子から脱着しやすく、長期間にわたる分散安定性がえられず、またその分散安定性は温度の影響を受けやすいという問題があった。

また、金属や金属酸化物などの比重の大きい微粒子を分散させるばあいには、微粒子同士の凝集以外に微粒子が沈降するという問題が生じる。

これに対して、グラフト化された微粒子は、ポリマーが微粒子表面に共有結合により結合されたものであるため、微粒子とポリマーとの結合力が非常に大きいという特徴を有し、さらにグラフト化されているので、かかる微粒子の見かけ比重が小さいから、沈降に対しても非常に有効である。

しかしながら、従来のグラフト化された微粒子としては両末端に官能基を有するポリマーによりグラフト化されたものが用いられており、その一部のポリマーが、微粒子同士の架橋剤と

るくから行なわれている。

また最近、坪川らは、ポリアクリルアミドなどのポリマーを酸化物微粒子表面にグラフト化させることにより、水中で安定な分散系がえられることを報告している（「第2回コロイドおよび界面化学特別討論会要旨集」（1987）日本化学会コロイドおよび界面化学部会、p.111）。

〔発明が解決しようとする課題〕

一般に物理的变化は、熱力学的に言えば全自由エネルギーを減少させる方向に起こるから、分散系においては界面自由エネルギーが一定のばあいには、界面の面積を減らす方向の変化、すなわち粒子の凝集が起こる。一方、吸着性のポリマーなどが存在するばあいには、吸着により界面自由エネルギーが減少することから、ある程度、凝集を抑制することが可能となる。それゆえ、従来、微粒子を非水溶媒中に分散させるばあいには、各種の界面活性剤およびポリマーが分散剤として用いられているが、これらのほとんどすべては分散剤の微粒子への物理吸着

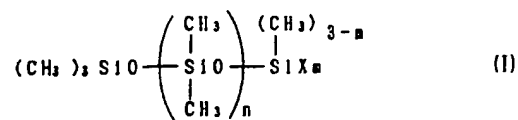
してのはたらきを有するため、逆に凝集を促進するという問題があった。

このように、微粒子へのポリマーのグラフト化は、前記のごとく、ポリマーと微粒子との結合力が大きいことから、グラフト化に用いられるポリマーによる微粒子同士の架橋作用をなくすることができれば、微粒子の分散安定化の非常に有効な手段となると考えられる。

そこで、本発明者らは、前記問題点に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、片末端にのみ官能基を有するポリジメチルシロキサンで微粒子が付着された被覆微粒子を用いたばあいには、非水溶媒中における微粒子の分散安定性が著しく向上することを見出し、本発明を完成するにいたった。

〔課題を解決するための手段〕

すなわち、本発明は、一般式(II)：

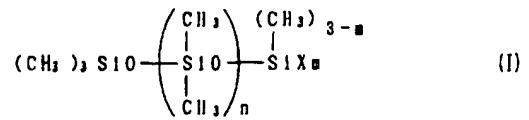


(式中、 n は 5 ~ 100 の整数、 m は 1 ~ 3 の整数、 X はヒドロキシル基または加水分解性基を示す) で表わされるポリジメチルシロキサンと少なくともその表面がシリカからなる微粒子の表面に存在するヒドロキシル基との反応により、ポリジメチルシロキサンが $Si-O-Si$ 結合で該微粒子に付着されてなるポリジメチルシロキサン被覆微粒子に関する。

[作用および実施例]

本発明のポリジメチルシロキサン被覆微粒子は、片末端に少なくとも 1 個のヒドロキシル基または加水分解性基を有するポリジメチルシロキサンと少なくともその表面がシリカからなる微粒子の表面に存在するヒドロキシル基との反応により、該ポリジメチルシロキサンが $Si-O-Si$ 結合により該微粒子に付着されたものである。

本発明に用いられるポリジメチルシロキサンは、一般式 (I) :



(式中、 n は 5 ~ 100 の整数、 m は 1 ~ 3 の整数、 X はヒドロキシル基または加水分解性基を示す) で表わされ、片末端に、少なくとも 1 個のヒドロキシル基または加水分解性基を有するものである。

前記一般式 (I) において、 n は前記したごとく、5 ~ 100 の整数であるが、とくに 10 ~ 50 の整数であることが好ましい。 n は 100 をこえるばあいには、微粒子上に固定されるポリジメチルシロキサンのモル数が著しく減少し、また 5 未満であるばあいには、異なるポリジメチルシロキサン被覆微粒子上のポリジメチルシロキサン間の容積制限効果による反発エネルギーが減少する。なお、いずれのばあいにも、その分散安定化効果は著しく低下する。

また、前記 X は、ポリジメチルシロキサンの官能基として、シリカ表面に存在するヒドロキ

シル基と反応するものであり、前記のごとく、ヒドロキシル基または加水分解性基である。かかる加水分解性基としては、たとえばアミノ基、アルコキシ基、アセチルアセトナト基などがあげられる。前記 X は、シリカ表面に存在するヒドロキシル基との反応性が高いという点で、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基およびアミノ基よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種であることがとくに好ましい。

本発明に用いられる片末端に官能基を有するポリジメチルシロキサンは、末端の Si 原子に直接前記官能基が結合している。したがって、グラフト化により前記ポリジメチルシロキサンは、少なくともその表面がシリカからなる微粒子に、 $Si-O-Si$ 結合で付着されることから、えられるポリジメチルシロキサン被覆微粒子は加水分解を受けにくいという特徴を有するものとなる。

本発明に用いられる微粒子は、少なくとも表面がシリカからなるものであればとくに限定はないが、その具体例としては、たとえばシリカ

またはシリカで表面が被覆されたチタニア、アルミナ、酸化鉄などの微粒子があげられる。

前記微粒子をシリカで被覆する方法としては、たとえばシリカゲルを飽和させたケイフッ化水素酸水溶液からの析出法、いわゆる液相成膜法 (たとえば J. Jpn. Soc. Colour Material, 61 [12] (1988) p. 665 参照) などの方法があげられる。なお、かかる被覆された表面上のシリカの厚さにはとくに限定はないが、通常 20 ~ 100 Å であることが好ましい。

前記少なくともその表面がシリカからなる微粒子の平均粒径にはとくに限定はないが、好ましくは分散安定性を向上させる効果が大いという点でサブミクロン (1 μm 以下) であることが望ましい。

前記ポリジメチルシロキサンを前記少なくともその表面がシリカからなる微粒子に付着させる方法にはとくに限定はないが、その一例をあげれば、たとえば前記微粒子をポリジメチルシロキサンに添加し、混合攪拌することにより懸

濁液とし、該懸濁液を攪拌しながらポリジメチルシロキサンと微粒子表面のシリカを反応させたのち、洗浄、乾燥することにより、ポリジメチルシロキサンを付着させる方法などがあげられる。

前記反応においては、温度は 100～250℃、好ましくは 150～200℃、また反応時間は 2 時間以上であることが望ましい。前記温度が 100℃未満であるばあいおよび反応時間が 2 時間未満であるばあいには、えられるポリジメチルシロキサン被覆微粒子の非水溶媒中での分散安定性が低下する傾向があり、また前記温度が 250℃をこえるばあいには、ポリジメチルシロキサンの熱分解反応が起こる傾向がある。

また、前記乾燥の方法にはとくに限定はないが、たとえば真空乾燥機などを用いて 50～100℃で乾燥する方法などがあげられる。

本発明において、前記ポリジメチルシロキサンの付着量は、微粒子に対して 1 重量%以上、好ましくは 2 重量%以上となるように調整され

る。かかる付着量が 1 重量%未満であるばあいには、異なるポリジメチルシロキサン被覆微粒子上のポリジメチルシロキサン間の反発作用が減少する。また、前記付着量は前記反発作用の点から多いほど好ましいが、その上限はポリジメチルシロキサンの分子量、微粒子の表面上に存在するヒドロキシル基の量などによって異なるため、一概には決定することはできない。

かくしてえられる本発明のポリジメチルシロキサン被覆微粒子は、以下に述べる作用により、たとえばポリジメチルシロキサン、トルエン、*n*-ヘキサン、クロロホルムなどの非水溶媒中で長期的に良好な分散安定性を示すが、とくにポリジメチルシロキサン中における分散性にすぐれたものである。

- ① 被覆されたポリジメチルシロキサンのエントロピー斥力により、ポリジメチルシロキサン被覆微粒子は非水溶媒中での分散状態が安定化される。
- ② ポリジメチルシロキサンで被覆されること

により、微粒子表面が疎水化されエンタルピー的な斥力がえられる。

- ③ 片末端に官能基を有するポリマーが用いられるために、微粒子同士の架橋作用による凝集を防ぐことができる。

- ④ 微粒子の比重を見かけ上小さくすることができるので、金属や金属酸化物などの比重の大きな微粒子をたとえばポリジメチルシロキサンなどに分散させるばあいであっても、その沈降を抑制することができる。

- ⑤ 用いられる微粒子の少なくとも表面がシリカであるので、ポリジメチルシロキサンが微粒子上に Si-O-Si 結合により付着されることから、ポリジメチルシロキサン被覆微粒子は加水分解を受けにくい。

したがって、本発明のポリジメチルシロキサン被覆微粒子は、非水系の溶媒に分散させることにより、燃料、化粧料の分野はいうに及ばず、長期にわたる分散安定性を要求される電気泳動を利用した表示素子（たとえば、特開昭 48

-31096号明細書を参照）および異方性双極子微粒子の懸濁液からなる電気光学素子（以下、DPS 素子という）（たとえば、A.M.Marks, Applied Optics, 8, No. 7 (1969) 参照）に、とくに有効に用いられる。

本発明のポリジメチルシロキサン被覆微粒子を分散させた懸濁液を表示素子として使用するばあいには、懸濁液の合計量 100 部（重量部、以下同様）に対して 1～20 部、好ましくは 5～10 部の該微粒子を分散させて使用することが望ましい。

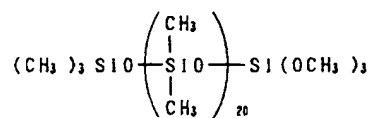
また、本発明のポリジメチルシロキサン被覆微粒子を分散させた懸濁液を DPS 素子として使用するばあいには、懸濁液の合計量 100 部に対して 1～20 部、好ましくは 5～10 部の該微粒子を分散させて使用することが望ましい。

つぎに、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

実施例 1～4

液相成膜法(LPD法)にしたがって、 2.5 mol dm^{-3} のシリカ飽和ケイフ化水素酸溶液 100ml に 0.5 mol dm^{-3} のホウ酸 3 mlを添加することにより、 SiO_2 -被覆用処理液を調製した。この処理液を室温(20℃)で30分間攪拌したのち、その5 mlをポリプロピレン製の試験管に入れて50℃に保温した恒温槽に浸漬した。処理液の温度が一定になってから、チタニア微粒子 200mgを添加し、マグネチックスターラーで攪拌しながら3～5時間処理した。処理後、遠心分離を行ない、蒸留水で洗浄した。この洗浄操作を3回繰り返したのちに、100℃で20時間乾燥させることにより、シリカで被覆されたチタニア微粒子(平均粒径: $0.2 \mu\text{m}$ 、シリカの被覆厚:

$0.01 \mu\text{m}$)の粉末をえた。かかる粉末 200mgを式:



$$1/r = 1/r_0 + kt$$

(式中、 r および r_0 は、それぞれ時間 $t = t$ および $t = 0$ における濁度、 k は凝集速度定数を示す)により求めた。

なお、拡散反射FT-IR法による微粒子へのX-PDSの被覆量の測定結果を第1表に併せて示す。

また、実施例3で作製されたポリジメチルシロキサン被覆微粒子の拡散反射FT-IRスペクトルをKBr法で測定した。測定されたスペクトルを第1図に示す。

比較例1

実施例1～4で用いられたシリカで被覆されたチタニア微粒子をX-PDSで付着しなかったほかは、実施例1～4と同様にしてポリジメチルシロキサン中に分散されたチタニア微粒子の凝集速度定数を求めた。その結果を第1表に示す。

[以下余白]

で表わされるポリジメチルシロキサン(以下、X-PDSという)20gに添加した。そののち、室温で15分間ウルトラディスパーサー(ヤマト科学製、LK-22)で攪拌することにより、前記チタニア微粒子の粉末をX-PDS中に分散させ、懸濁液をえた。この懸濁液を前記ウルトラディスパーサーで攪拌しながら、室温(実施例1)、100℃(実施例2)、150℃(実施例3)、200℃(実施例4)にて前記X-PDSと微粒子表面のシリカを2時間それぞれ反応させることにより、X-PDSが付着された微粒子をえた。

えられた微粒子を約140mlのトルエンで5回洗浄したのちに、真空乾燥機中で50℃にて20時間以上加熱することによって乾燥させた。この微粒子を重量平均分子量2500のポリジメチルシロキサン中に分散させて懸濁液をえた。かかる懸濁液の濁度の経時変化より、微粒子の凝集速度定数を求めた。その結果を第1表に示す。なお、この凝集速度定数は、凝集が2次反応速度式にしたがうことを確認したうえで、式:

第 1 表

実施例番号	X-PDS の付着量 (重量%)	凝集速度定数 (k)
1	0.504	7.58
2	1.074	2.83
3	1.386	0.94
4	11.374	0.04
比較例1	0	11.83

第1表に示された結果から、反応温度が高いほど、えられるポリジメチルシロキサン被覆微粒子のX-PDSの付着量が大きくなり、それにしたがって、凝集速度定数が小さくなること、すなわち分散安定性がよくなることがわかる。と

第 2 表

くに、X-PDS の付着量が微粒子に対して 1 重量 % 以上の範囲で分散安定性が著しく向上することがわかる。

また、第 1 図の 2966cm^{-1} の吸収は、X-PDS のメチル基の C-H 伸縮振動に基づくものであることから、X-PDS が微粒子表面に結合していることが確認された。

実施例 5 ～ 7

一般式 (I) において n が 20、 m が 1、 X が OH である X-PDS (実施例 5)、一般式 (I) において n が 20、 m が 3、 X が OCH_3 である X-PDS (実施例 6) または一般式 (I) において n が 20、 m が 1、 X が NH_2 である X-PDS (実施例 7) をそれぞれ用い、反応温度を 100°C にしたほかは実施例 1 と同様にして X-PDS が付着された微粒子をえ、ついでその懸濁液を調製し、X-PDS の付着量および凝集速度定数を求めた。その結果を第 2 表に示す。

実施例 番 号	X-PDS の片 末端官能基 (X)	X-PDS の付 着量 (重量%)	凝集速 度定数 (k)
5	OH	1.062	0.04
6	OCH_3	1.074	2.83
7	NH_2	1.332	0.14

第 2 表に示された結果より、X-PDS の官能基として OH、 OCH_3 および NH_2 のいずれの官能基を用いたばあいにも、微粒子に対して 1 重量 % 以上のポリジメチルシロキサンが微粒子表面上に付着され、さらには比較例 1 の微粒子に比べてえられた微粒子の分散安定性が著しく向上する

ことがわかる。

【発明の効果】

本発明のポリジメチルシロキサン被覆微粒子は、界面活性剤または吸着性ポリマーで処理された従来の微粒子に比べて非水溶媒中への分散安定性が飛躍的に高められたものである。

この微粒子は、顔料および塗料をはじめ、長期間の分散安定性が要求される電気泳動を利用した表示素子および DPS 素子においてきわめて有用である。

4 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の実施例 3 でえられたポリジメチルシロキサン被覆微粒子の拡散反射 FT-IR スペクトル図である。

特許出願人 日本板硝子株式会社

ほか 1 名

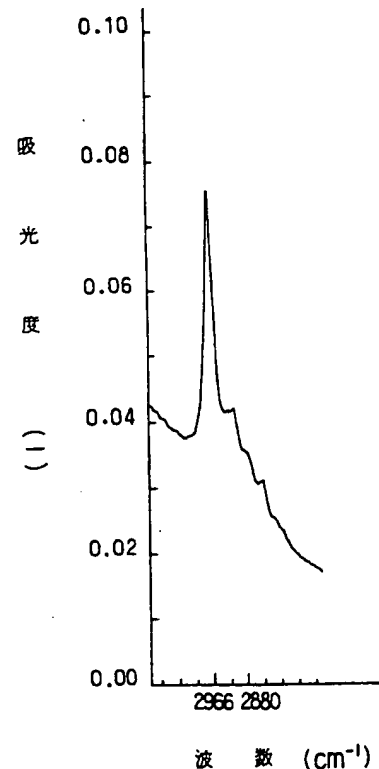
代理人弁理士

朝日奈奈太

ほか 2 名



図 1



第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵

A 61 K 7/02
 B 01 F 17/54
 B 01 J 13/00
 C 01 B 33/12
 G 02 F 1/167

識別記号

庁内整理番号

Z 9051-4C
 6345-4C
 B 6345-4G
 C 6570-4G
 8807-2K

⑦発明者 吉岡 博

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
 シリコン電子材料技術研究所内

⑦発明者 小野 猪智郎

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
 シリコン電子材料技術研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.